

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/046394 A1

- (51) 国際特許分類: C21D 7/04, C22C 1/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014595
- (22) 国際出願日: 2003年11月17日 (17.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-334501
2002年11月19日 (19.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石川 忠 (ISHIKAWA, Tadashi) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本

部内 Chiba (JP). 中島 清孝 (NAKASHIMA, Kiyotaka) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 野瀬 哲郎 (NOSE, Tetsuro) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 富永 知徳 (TOMINAGA, Tomonori) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 肥後 矢吉 (HIGO, Yakichi) [JP/JP]; 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259番地 東京工業大学精密工学研究所内 Kanagawa (JP). 高島 和希 (TAKASHIMA, Kazuki) [JP/JP]; 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259番地 東京工業大学精密工学研究所内 Kanagawa (JP).

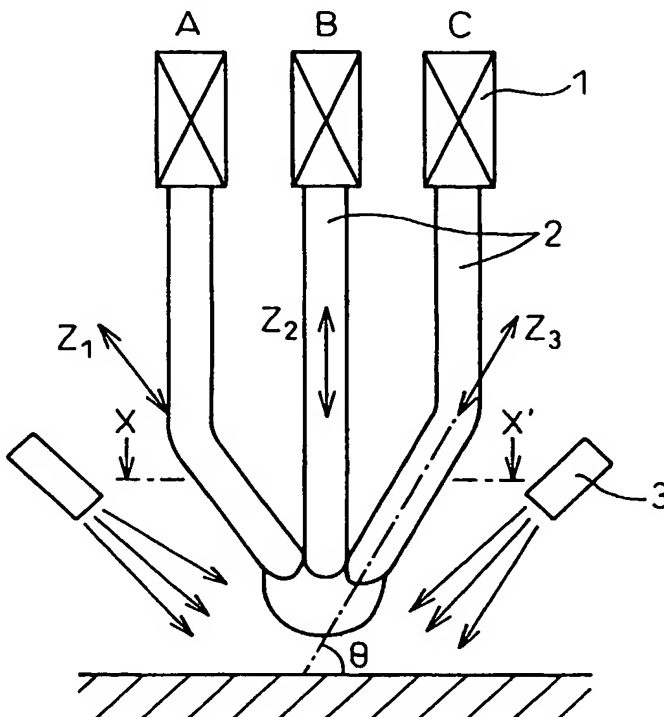
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING METAL PRODUCT HAVING NANO-CRYSTALLIZED SURFACE LAYER PART

(54) 発明の名称: 表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法



(57) Abstract: A method of manufacturing a metal product having a nano-crystallized surface layer part, characterized by comprising the steps of applying an ultrasonic shock treatment hammering with one or a plurality of ultrasonic vibrating terminals vibrating in a plurality of directions onto the surface layer part of the metal product and applying a heat treatment at a low temperature onto the surface layer part subjected to the ultrasonic shock treatment to deposit nano-crystals.

(57) 要約: 金属製品の表層部に、複数方向に振動する1または複数の超音波振動端子で打撃する超音波衝撃処理を施し、次いで、超音波衝撃処理を施した上記表層部に、低温で熱処理を施してナノ結晶を析出させることを特徴とする表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。



DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法

〔技術分野〕

本発明は、表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法に関する。

〔背景技術〕

金属製品は、他の材料に比べて強度とコスト面において優れているので、海洋構造物、船舶、橋梁、自動車、産業機械、家庭電器製品、医療器械などの様々な分野で用いられている。それ故、金属製品は、産業上重要な役割を果たしている。

しかし、金属製品に要求される超高強度性、耐疲労性、耐磨耗性などの特性は、金属製品全体ではなく、特に、金属製品の表層部分において重要な特性であり、必ずしも、製品全体に、このような特性を持たせる必要はない場合も多い。

そこで、金属材料の表層部の結晶組織を制御し、材料にさまざまな優れた性質を与える方法が広く用いられている。これまで、結晶組織の制御に新しいプロセスが導入される毎に、優れた材料が次々と生み出されている。今後も、さらに、新しいプロセスを導入することにより、一段と優れた材料を生み出す可能性がある。

近年では、金属材料の結晶組織を、ナノメートル（ nm 、 10^{-9}m ）を単位とするのが適切なサイズにまで微細化（例えば 100nm 以下に微細化）した、いわゆる、ナノ結晶組織を得ることにより、従来は得られなかった優れた性質、例えば、超高強度性などを得ることができる。

ナノ結晶組織を持つ金属材料を得る方法としては、金属材料を、一旦、アモルファス状態にし、このアモルファス状態から結晶化を行ってナノ結晶組織を得る方法が知られている。

金属材料をアモルファス化する方法としては、金属材料の熔融液を高速急冷する方法や、スパッタ成膜などの方法が用いられる。

金属原子の配列をアモルファス状態にすると、結晶状態の金属では得られない特異な性質が得られ、高強度、耐食性、高透磁率などの優れた性質を有する金属材料を得ることができる。

このアモルファス状態の金属材料を低温で熱処理することにより、ナノメータ（nm、 10^{-9} m）サイズの微細な結晶、即ち、ナノ結晶を析出させることができる。そして、アモルファス金属よりもさらに優れた性質、例えば、超高強度を示す金属材料や、磁気特性の優れた金属材料を得ることができる（例えば、特開平1-110707号公報、または、特許第1944370号公報、参照）。

このように、金属材料をアモルファスの状態にし、次いで低温熱処理を行ってナノ結晶を析出させる方法は、従来の方法では得られなかった優れた性質や機能を金属材料に付与する方法として注目すべきである。

しかしながら、この方法を用いた金属材料を実用に供するに当たっては、以下に述べるような問題点があった。

まず、アモルファス状態の金属材料を得る方法としては、前述のように、金属材料の熔融液を高速急冷する方法やスパッタ成膜の方法があるが、これらの方法は、高速急冷や膜形成を行うため、その形状や寸法に大きな制約があり、広く一般の形状の成形体や構造物などの金属製品の製造に適用することが困難であった。

また、金属材料をアモルファス状態にし、これにナノ結晶を析出させる方法としては、前述の方法のほかに、次のような方法が知ら

れている。

すなわち、金属材料の粉末をボールミルなどで処理し、次いで、材料表面層を強加工して、材料をアモルファス化し、次に、この材料を熱処理することによって、ナノ結晶が析出した金属粉末を得るものである。

このようにして作製された金属粉末は、そのままアモルファス金属の合金粉末として用いるだけでなく、加圧成形して、広く一般の形状の成形体や構造物などの金属製品として使用することが望ましい。

この目的で、十分な強度を有する成形体を得るためには、この粉末を高温で加圧成形し、あるいは、この成形体を溶接して、所定の構造物を製作することが必要になる。

ところが、アモルファス金属の合金粉末が、高温の工程を通過すると、粉末のナノ結晶組織は消失し、大きな結晶組織に変化してしまう。このため、ナノ結晶を析出させた金属粉末から、ナノ結晶組織の特徴を生かした成形体や構造物などの金属製品を得ることはできなかった。

なお、例えば、米国特許第 6, 1 7 1, 4 1 5 号明細書に、溶接継手部に超音波振動を与えることによって、疲労強度を向上させる方法が開示されているが、超音波振動を金属製品の表層部に与え、ナノ結晶化することは開示されていない。

〔発明の開示〕

本発明は、前述のような従来技術の問題点を解決し、表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法を提供することを課題とする。

本発明は、前述の課題を解決するために鋭意検討の結果なされたもので、金属製品の表層部に、超音波振動端子で打撃する超音波衝

撃処理を施すことにより、上記表層部を強加工し、続いて、これを低温で熱処理して、表層部をナノ結晶化させた金属製品を製造する方法を提供するものである。

そして、その要旨は、下記のとおりである。

(1) 表層部をナノ結晶化させた金属製品を製造する方法において、(1) 金属製品の表層部に、複数方向に振動する1または複数の超音波振動端子で打撃する超音波衝撃処理を施し、次いで、(2) 超音波衝撃処理を施した金属製品の表層部に、低温で熱処理を施してナノ結晶を析出させることを特徴とする表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

本発明において、金属製品とは、橋梁や建築物などの、いわゆる鋼構造物だけでなく、金属部品、鋼板、アルミ製品、チタン製品など、金属で構成されている製品を広く含む。

また、ナノ結晶とは、ナノメートルサイズ、即ち 10^{-9} mサイズの微細な結晶をいい、その粒径の範囲は、その示す性質から、平均粒径が $1 \sim 100$ nm、より好ましくは $3 \sim 30$ nmである。

(2) 前記超音波衝撃処理を施した金属製品の表層部が、アモルファス状態であることを特徴とする前記(1)に記載の表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

(3) 前記超音波衝撃処理が、メカニカルアロイングを伴うものであることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

(4) 前記ナノ結晶の析出において、アモルファス相とナノ結晶相とを共存させることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

(5) 前記超音波衝撃処理を施す時の雰囲気、大気から遮断することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の表層部

をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

(6) 前記金属製品の表層部が鉄鋼材料で構成されていて、該表層部に、 $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ で15分以上加熱する熱処理を施すことを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

〔図面の簡単な説明〕

図1は、本発明の第1の実施形態を示す図である。

図2は、図1のX-X'でみた平面図である。

図3は、図1に示すA、BおよびCの振動端子の振動波形を例示する図である。

図4は、本発明の第2の実施形態を示す図である。

〔発明を実施するための最良の形態〕

本発明の実施形態について、図1～図4を用いて詳細に説明する。

<第1の実施形態>

図1において、1は超音波振動装置、2は超音波振動端子、3はシールドガス供給装置を示す。

まず、図1に示すように、金属製品の表層部を、超音波振動端子2で打撃する。

本実施形態では、超音波振動端子2は複数(3本)設けられており、それぞれ異なる方向(図中 Z_1 、 Z_2 および Z_3)に振動端子の先端部を振動させることができる構造になっている。

このように、金属製品の表層部を、複数方向に振動する1または複数の超音波振動端子で打撃する理由は以下の通りである。

超音波振動端子を1方向のみに振動させた打撃による加工では、

金属製品の表層部の集合組織が発達して、結晶粒が等軸化せず、パンケーキ状の結晶粒に変形するだけであり、大傾角粒界は形成されない。

そこで、複数の超音波振動端子を用いて、複数の異なる方向に超音波振動端子の先端部を振動させながら金属製品の表層部を打撃することにより、集合組織の形成が抑制され、結晶粒が等軸化する。

そして、超音波衝撃処理を施した金属製品の表層部を低温で熱処理することによって、該表層部をナノ結晶化させることができる。

この超音波衝撃処理は、金属製品の表層部、例えば、表層 $100\ \mu\text{m}$ の範囲を強加工することにより、結晶配列を十分に乱し、結晶としての性質を失わせしめ、例えば、転位が移動できない程度に原子配列が乱された状態を上記表層部に形成する。

さらに、ナノ結晶化し易くするためには、超音波衝撃処理によって、金属製品の表層部、例えば、表層 $100\ \mu\text{m}$ の範囲を、長周期の原子配列を持たないアモルファス状態とすることが好ましい。

超音波衝撃処理は冷間で行う。冷間でなく、再結晶化温度やそれ以上の温度で行うと、強加工によって結晶配列が乱れた層の再結晶化が急速に進み、粒子サイズの大きな結晶が生じて、ナノ結晶組織を得ることが困難となる。

従って、超音波衝撃処理の温度は、金属材料の再結晶温度よりも十分低い温度とする必要がある。

超音波衝撃処理には加工発熱が伴うので、必要に応じて、金属製品の表層部を冷却して、該表層部の温度が、再結晶温度に近づかないようにする。

本発明において、複数の振動方向の角度は問わないが、できる限り異なる方向から打撃する。そのため、図1に示すように、金属製品の表層部に対する入射角 (θ) を 30 度以上とすることが好まし

い。

超音波衝撃処理の後に、上記表層部を低温で熱処理し、ナノ結晶を析出させる。この熱処理は、結晶粒が大きく成長しない低温度で行う。

熱処理温度として、金属製品が実際に使用される環境温度よりも高い温度を選択し、クーパーヒーターなどを用いて十分な時間をかけて熱処理を施せば、金属製品の表層部において、安定なナノ結晶を得ることができる。

本発明において、ナノ結晶構造を構成する結晶粒子の径は、金属材料の組成や目的に応じて適宜選択することができるが、平均径で $1 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは $3 \sim 30 \text{ nm}$ である。

シールドガス供給装置 3 は、アルゴン、ヘリウム、 CO_2 などの不活性ガスを超音波振動端子の先端部に吹付けて、超音波衝撃処理を施す時の雰囲気を、大気から遮断する。その作用効果は後述する。

なお、金属製品が鉄鋼材料で構成されている場合の熱処理は、鉄鋼材料の再結晶のし易さ等を考慮し、表面温度を $100 \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲で、処理時間を 15 分以上の範囲で、適宜選択して行うことが好ましい。

図 2 は、第 1 の実施形態を示す図 1 において $X-X'$ からみた時の平面図である。

図 2 において、超音波振動端子 2 は、互いに 120° の角度で配置されていて、超音波振動端子の先端部を異なる方向に振動させ易い構造となっている。

図 3 は、図 1 に示す A、B および C の振動端子の振動波形を例示する図である。

図 3 において、A、B および C の振動波形 (F) を、例えば、1

／3周期ずつ、ずらすことによって、超音波振動端子2の先端部を順次異なる方向に振動させることができるので、金属製品の表層部の組織を、効率的にナノ結晶化させることができる。

<第2の実施形態>

図4において、1は超音波振動装置、2は超音波振動端子を示す。

本実施形態においては、複数の超音波振動端子2を束ねて用い、束ねた超音波振動端子2の全体を、上下方向（ Z_4 ）と左右方向（ Z_5 ）に、同時に振動させる。そのため、複数の超音波振動装置1を設けている。

このように、超音波振動端子2を、上下方向と左右方向に、同時に振動させて、金属製品の表層部を打撃することによって、集合組織の形成を抑制し、結晶粒を等軸化させることができる。

そして、その後、金属製品の表層部を低温で熱処理してナノ結晶を析出させ、該表層部をナノ結晶化させることができる。

なお、超音波振動端子2は単数として、上下方向と左右方向に振動させても、また、左右方向の振動の代わりに、超音波振動端子を旋回または揺動させても、同様の効果を得ることができる。

<第1の実施形態および第2の実施形態に共通の実施形態>

発明者らは、金属製品の表層部に超音波衝撃処理を施す際に、窒素が侵入すると、コットレル雰囲気形成されて、強度は上昇するが、靱性が低下することがあり、好ましくないことを知見した。

また、発明者らは、超音波衝撃処理を大気中で行うと、金属製品の表層部の金属が大気中の酸素と反応して、酸化層が形成されてしまい、ナノ結晶化しても所定の機能が得られないこともあることを知見した。即ち、発明者らは、酸化層の最小化が課題であることを見出した。

そこで、ナノ結晶化した層の厚みを確保し、酸化層の厚みを極力抑制するために、超音波衝撃処理を施す時の雰囲気、大気から遮断することが好ましい。即ち、酸素を遮断することにより、表面の酸化を防止する。

本発明において、雰囲気の遮断方法は問わないが、超音波振動端子の先端に、アルゴン、ヘリウム、 CO_2 等の不活性ガスを吹付けて、酸素分率が空気よりも低い環境に制御することが好ましい。

これによって、酸化層は消滅し、かつ、窒素侵入による脆化現象も防止できる。

ナノ結晶の析出においては、強加工状態相を残さずにナノ結晶を析出させることもできるし、また、強加工状態相、例えば、アモルファス相とナノ結晶相とを共存せしめることもできる。アモルファス相とナノ結晶相とを共存させることによって、材料の強度を高め、また、耐食性を高く保つことが可能である。

この場合、ナノ結晶構造の効果を得るためには、結晶相のアモルファス相に対する体積比率を、15対85以上とすることが好ましい。また、前述の結晶相とアモルファス相との共存の効果を得るためには、結晶相のアモルファス相に対する体積比率を、80対20以下とすることが好ましい。

本発明においては、超音波衝撃処理が、メカニカルアロイングを伴うようにすることができる。

例えば、超音波振動端子と金属製品の表層部とが互いに塑性変形して、これらの間にメカニカルアロイングが生じるようにすることができる。

超音波振動端子の材料組成を適宜選択し、メカニカルアロイングを伴ったアモルファス状態の金属製品の表層部をナノ結晶構造にすることにより、所望の合金組成のナノ結晶組織を得たり、あるいは

、ナノ結晶の周囲に所望の組成を持たせたりすることができる。

このように、金属製品の表層部に対する超音波衝撃処理において、アモルファス化と同時にメカニカルアロイングを生じるようにすることにより、さらに優れた特性を持つナノ結晶化金属製品を得ることができる。

本発明によれば、鋼構造物や鋼構造物などの金属製品を最終的に加工または組み立てた後、その表層部をナノ結晶化することができるので、本発明の適用を必要最小限に済ますことができる。

また、素材段階で本発明を適用し、鋼構造物や鋼構造物などの金属製品を最終的に加工または組み立てた後、加工または組立てによって損なわれた領域を補修するため、その領域にのみ、再度、本発明を適用することもできる。

なお、本発明は、金属製品のナノ結晶化して改質したい領域に局所的に適用してもよいし、金属製品全体に適用してもよい。

本発明を金属製品全体に適用する場合には、金属製品を構成する鋼板などの素材に、あらかじめ、本発明の超音波衝撃処理を施し、表層部をナノ結晶化した素材を用いて金属製品を製造することが好ましい。

本発明に使用する超音波発生装置は、その種類を特に問わないが、2 w ~ 3 k w の超音波発生源を用いて、トランスデューサによって 2 k H z ~ 6 0 k H z の超音波振動を発生させ、ウェーブガイドにて増幅することにより、1 m m ~ 5 m m の径のピンを備える超音波振動端子を 2 0 ~ 6 0 μ m の振幅で振動させることができる装置が好ましい。

ただし、第 1 の実施形態における超音波振動端子の先端部は、複数の超音波振動端子からの振動を受けるため、その形状は丸型とし、直径は 1 0 m m 以上にするのが好ましい。

以上、本発明を用いることによって、表層部が、超高強度化や高靱性化された金属製品を得ることができる。

本発明を、実際の金属製品に適用した場合を想定した実験を行った。その結果を表1～表4に示す。

表1に、金属製品を構成する素材A（A1～A13）の化学成分（質量%）および板厚（mm）を示す。

表2に、超音波衝撃処理条件および熱処理条件を示し、表3（表2の続き）に、試験結果を示す。

*1）＜加工種類＞

加工種類は、表4に示すように、超音波振動端子として丸型のハンマーを用いるものである。

*2）＜改質層の厚み＞

改質層の厚みは、金属製品の微視組織が変化して、アモルファス化、あるいは、結晶粒が微細化した層の表面からの厚みを示す。

*3）＜ナノ結晶化率（%）＞

ナノ結晶化率は、改質層において、結晶粒径が、電子顕微鏡で判別可能であり、かつ、結晶粒径が1 μ m未満である領域の面積率（%）を示す。

＜アモルファス化率（%）＞

アモルファス化率は、改質層において、電子顕微鏡で結晶粒として判別できない領域の面積率（%）を示す。

*4）＜当該表層部の改質前後での硬さ比＞

当該表層部の改質前後での硬さ比は、本発明の適用前の金属製品の表層部の硬さに対する適用後の硬さの比を示す。

*5）＜マイクロ試験片による疲労試験結果＞

超音波打撃により改質された層を含む領域を走査電子顕微鏡で観察しながら、該領域からイオンスパッター加工により試験片を切り

出した。

厚さ $20\ \mu\text{m}$ × 幅 $100\ \mu\text{m}$ × 長さ $800\ \mu\text{m}$ のマイクロ試験片を用いて、マイクロ試験装置にて、疲労試験を行ない、S-N線図を求めた。

そして、100万回で破断する疲労強度を、次式により定義する改質前後での疲労強度の向上率によって評価した。

改質前後での疲労強度の向上率 = (改質層での100万回の疲労強度) / (改質していない領域から採取した試験片での100万回の疲労強度)

*6) <マイクロ試験片による腐食減量評価結果>

超音波衝撃処理により改質された層を含む領域を走査電子顕微鏡で観察しながら、該領域からイオンスパッター加工により、試験片を切り出した。

厚さ $20\ \mu\text{m}$ × 幅 $100\ \mu\text{m}$ × 長さ $800\ \mu\text{m}$ のマイクロ試験片を用いて、塩水噴霧腐食試験を実施した。腐食試験結果は、腐食条件や材料の腐食感受性により影響を受けるので、結果の一義的な評価は極めて難しい。

そこで、改質していない領域から採取したマイクロ試験片と、改質層から採取したマイクロ試験片を、同時に、同一条件下で、腐食試験を実施し、腐食による重量減少量の経時変化を測定した。

改質層でない領域から採取した試験片の腐食減少量が30%となった時点で、改質層から採取した試験片の腐食減量を測定し、その比率を、次式により定義する改質前後での腐食減量の向上率によって評価した。

改質前後での腐食減量の向上率 = (改質層での腐食減量) / (改質していない領域から採取した試験片での腐食減量)

No. 1 ~ No. 18 は、本発明の条件を満足する発明例である

。この発明例により、鋼構造物、鋼部品、鋼板、アルミ製品、チタン製品などの金属製品に、本発明を適用することにより、耐磨耗性、耐疲労特性、および、耐食性を著しく向上させることができることを確認できた。

表 1

No.	材質	化学成分	化学成分 (質量%)													板厚 t (mm)		
			C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Ni	Cu	Mg	Mo	Cr	Nb		V	B
A1	鋼材	Fe	0.10	0.25	1.18	0.006	0.003	0.026	0.009			0			0.02	0.12		25
A2	鋼材	Fe	0.08	0.21	1.46	0.008	0.003	0.021	0.010			0.0004			0.02		0.0016	60
A3	鋼材	Fe	0.06	0.27	1.38	0.006	0.004	0.011	0.008	0.41	0.40	0			0.004	0.05		70
A4	鋼材	Fe	0.04	0.18	1.44	0.009	0.005	0.022	0.015	0.14	0.15	0.0002	0.3	0.2	0.01	0.2		70
A5	鋼材	Fe	0.07	0.25	1.30	0.007	0.003	0.015	0.014			0.0017			0.02	0.1		40
A6	鋼材	Fe	0.04	0.11	0.92	0.009	0.005	0.022	0.015	3.50		0.0002	0.3	0.2	0.01	0.2		70
A7	鋼材(耐磨耗鋼)	Fe	0.27	0.25	1.41	0.006	0.003	0.029						0.52			0.0012	30
A8	鋼材(スチルス鋼)	Fe	0.05	0.80	0.18	0.002	0.002			10.00				19				20
A9	鋼材(耐熱鋼)	Fe	0.09	0.24	0.55	0.005	0.003	0.075		10.20			1	9.02	0.07	0.2		20
A10	アルミ合金	Al		0.30	0.61			残			0.55	1.6000		0.05			Zn:0.2	20
A11	チタン合金	Ti			2.20			2.100	残									15
A12	マグネシウム合金	Mg			0.12			2.900		0.10	0.01	残					Zn:1.1	35
A13	Niスチール合金	Ni	0.05	0.40	0.50			0.750		残	0.05			15	0.9		Fe:7.0	20

表 2

No	適用物	素材 A	超 音 波 衝 撃 処 理						加工後の熱処理		
			加工種類 (*1)	雰囲気	出力 (W)	周波数 (kHz)	処理時間 (分)	表層部の処理中の温度 (℃)	熱処理温度 (℃)	処理時間 (分)	
本発明例	1	鋼構造物	A1	H①	炭酸ガス	1000	40	3	50	200	600
	2	鋼構造物	A1	H①	大気中	500	60	3	45	240	20
	3	鋼板	A2	H①	炭酸ガス	200	20	10	90	450	30
	4	鋼構造物	A2	H②	アルゴンガス	1000	10	2	120	200	70
	5	鋼構造物	A3	H②	アルゴンガス	1000	2	1	200	100	20
	6	部品	A4	H②	アルゴンガス	500	40	3	90	300	14
	7	部品	A5	H②	ヘリウムガス	2	60	20	90	500	5
	8	鋼板	A6	H②	大気中	200	20	2	70	230	35
	9	Alミ製品	A7	H②	炭酸ガス	1000	10	4	40	150	70
	10	チタン製品	A8	H①	アルゴンガス	500	2	5	35	300	50
	11	Mg 製品	A12	H③	アルゴンガス	200	60	2	200	100	40
	12	Ni 製品	A13	H③	ヘリウムガス	2	20	30	40	350	5
	13	鋼構造物	A1	H①	アルゴンガス	1000	40	3	130	100	40
	14	鋼構造物	A1	H①	アルゴンガス	500	60	3	45	400	8
	15	鋼板	A2	H①	ヘリウムガス	200	20	10	90	500	3
	16	鋼構造物	A2	H①	ヘリウムガス	1000	10	2	200	550	35
	17	鋼構造物	A3	H①	ヘリウムガス	1000	2	1	150	450	70
	18	部品	A4	H①	ヘリウムガス	500	40	3	380	100	20

表 3

No.		加工後の性質						
		改質層の厚み (μm)	ナノ結晶化率(%) (*3)	アモルファス化率(%) (*3)	表層部の改質前後での硬さ比(*4)	マイクロ試験片による疲労試験結果(*5)	マイクロ試験片による腐食減量評価結果(*6)	表層部の特徴(期待される機能)
本発明例	1	1200	85	15	3.6	3.158	1.00	耐磨耗性、耐疲労特性
	2	450	75	25	3.2	2.76	0.71	耐食性、耐疲労特性
	3	200	65	35	2.6	2.373	0.56	耐食性、耐疲労特性
	4	3400	20	80	1	0.78	0.28	耐食性
	5	2100	15	85	0.8	0.618	0.26	耐食性
	6	700	85	15	3.6	3.158	1.00	耐磨耗性、耐疲労特性
	7	32	90	10	3.8	3.363	1.00	耐磨耗性、耐疲労特性
	8	200	25	75	1.2	0.945	0.29	耐食性
	9	3200	75	25	3.2	2.76	0.71	耐磨耗性、耐疲労特性
	10	1200	80	20	3.4	2.958	0.83	耐磨耗性、耐疲労特性
	11	300	80	20	3.4	2.958	0.83	耐磨耗性、耐疲労特性
	12	25	75	25	3.2	2.76	0.71	耐磨耗性、耐疲労特性
	13	2500	80	20	3.4	2.958	0.83	耐磨耗性、耐疲労特性
	14	25	80	20	3.4	2.958	0.83	耐磨耗性、耐疲労特性
	15	1200	75	25	3.2	2.76	0.71	耐磨耗性、耐疲労特性
	16	210	25	75	1.2	0.945	0.29	耐食性
	17	1300	70	30	3	2.585	0.63	耐磨耗性、耐疲労特性
	18	700	20	80	1	0.78	0.28	耐食性

表 4

タイプ	加工部	先端部の形状	多軸加工のタイプ
H①	ハンマー	丸型	図 1 , 2 タイプ
H②	ハンマー	丸型	図 4 タイプ
H③	ハンマー	丸型	ハンマーを回転

〔産業上の利用可能性〕

本発明によれば、表層部をナノ結晶化させた金属製品を提供することができる。したがって、本発明は、産業上有用な金属製品を提供する。

請 求 の 範 囲

1. 表層部をナノ結晶化させた金属製品を製造する方法において

(1) 金属製品の表層部に、複数方向に振動する1または複数の超音波振動端子で打撃する超音波衝撃処理を施し、次いで、

(2) 超音波衝撃処理を施した上記表層部に、低温で熱処理を施してナノ結晶を析出させる

ことを特徴とする表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

2. 前記超音波衝撃処理を施した金属製品の表層部が、アモルファス状態であることを特徴とする請求の範囲1に記載の表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

3. 前記超音波衝撃処理が、メカニカルアロイングを伴うものであることを特徴とする請求の範囲1または2に記載の表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

4. 前記ナノ結晶の析出において、アモルファス相とナノ結晶相とを共存させることを特徴とする請求の範囲1～3のいずれかに記載の表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

5. 前記超音波衝撃処理を施す時の雰囲気、大気から遮断することを特徴とする請求の範囲1～4のいずれかに記載の表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

6. 前記金属製品の表層部が鉄鋼材料で構成されていて、該表層部に、100～500℃で15分以上加熱する熱処理を施すことを特徴とする請求の範囲1～5のいずれかに記載の表層部をナノ結晶化させた金属製品の製造方法。

Fig.1

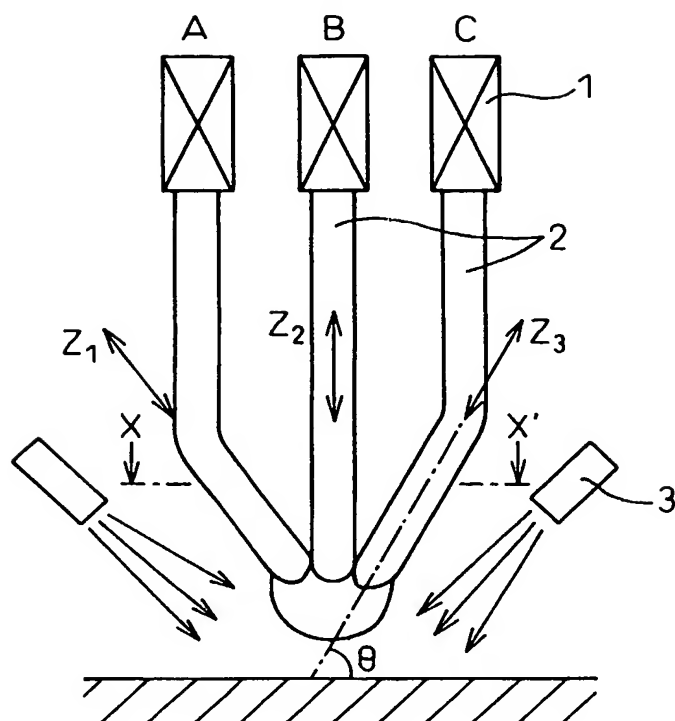


Fig.2

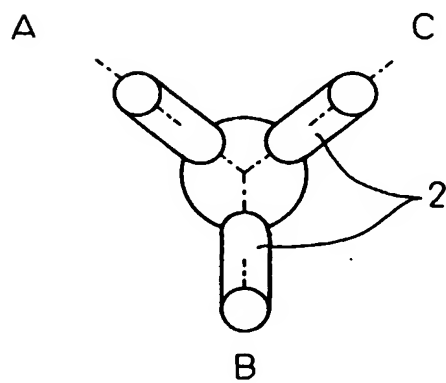


Fig.3

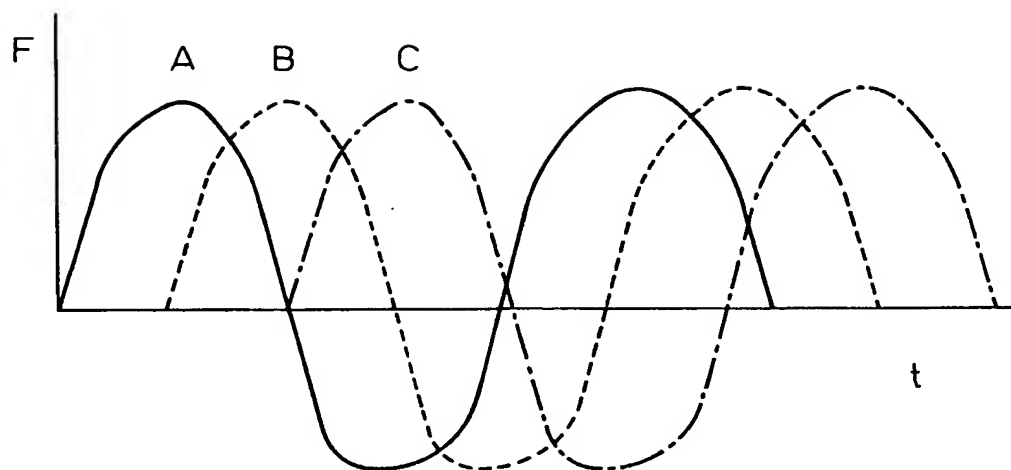
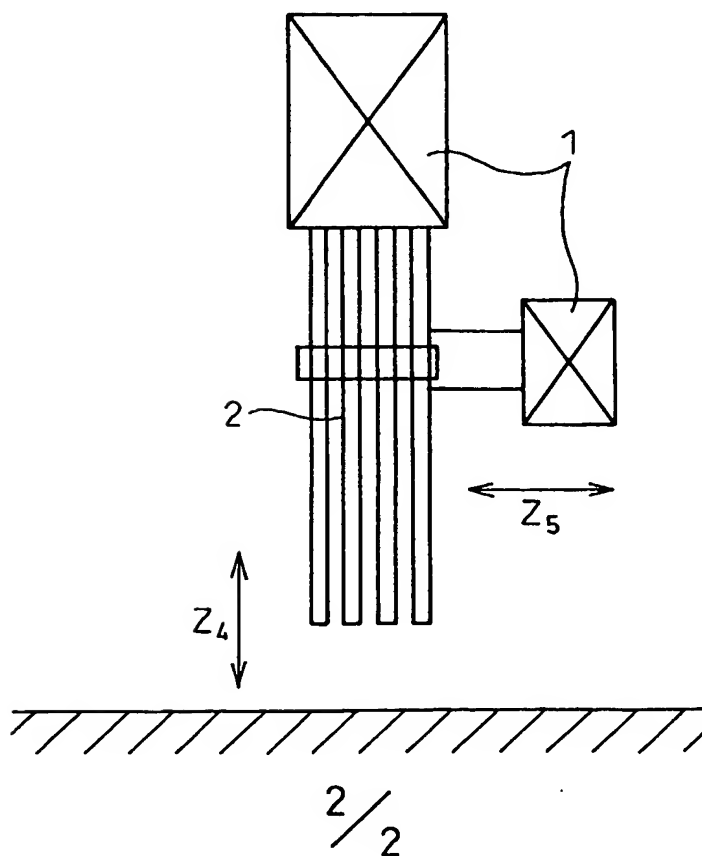


Fig.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/JP03/14595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C21D7/04, C22C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

 Int.Cl⁷ C21D7/00-7/10, B23K9/235, 31/00, B24C1/10, C22C1/00,
 45/00-45/10, B22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JICST
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-220647 A (Zaidan Hojin Rikogaku Shinkokai), 09 August, 2002 (09.08.02), Claims; column 8, lines 11 to 26 (Family: none)	1-6
P,A	JP 2003-201549 A (Zaidan Hojin Rikogaku Shinkokai), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims; column 10. lines 23 to 46 (Family: none)	1-6
A	JP 58-116954 A (Sony Corp.), 12 July, 1983 (12.07.83), Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
 03 February, 2004 (03.02.04)

 Date of mailing of the international search report
 24 February, 2004 (24.02.04)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-234585 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 09 September, 1997 (09.09.97), Claims (Family: none)	1-6
A	US 6171415 B1 (UIT, LLC), 09 January, 2001 (09.01.01.), Claims; column 7, line 19 to column 8, line 18; Figs. 3 to 5 (Family: none)	1-6
A	JP 64-79320 A (Nippon Steel Corp.), 24 March, 1989 (24.03.89), Claims; page 2, lower left column, line 19 to lower right column, line 4 (Family: none)	1-6
A	JP 8-1514 A (Toshiba Corp.), 09 January, 1996 (09.01.96), Claims; column 2, line 42 to column 3, line 2 (Family: none)	1-6
P,A	JP 2003-113418 A (Nippon Steel Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims (Family: none)	1-6
A	Kazuya YAMADA et al., "Cho Onpa Shot Peening ni yoru Zairyo Hyomenso no Nano-Kesshoka", The Japan Institute of Metals Koen Gaiyo 02 November, 2002 (02.11.02), Vol.131st, page 265	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C21D 7/04, C22C 1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C21D 7/00-7/10, B23K 9/235, 31/00
B24C 1/10, C22C1/00, 45/00-45/10, B22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
JICST

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-220647 A(財団法人理工学振興会) 2002.08.09 特許請求の 範囲 第8欄第11-26行(ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2003-201549 A(財団法人理工学振興会) 2003.07.18 特許請求の 範囲 第10欄第23-46行(ファミリーなし)	1-6
A	JP 58-116954 A(ソニー株式会社) 1983.07.12 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-6
A	JP 9-234585 A(三菱重工業株式会社) 1997.09.09 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	US 6171415 B1 (UIT, LLC,) 2001.01.09 特許請求の範囲 第7欄第19 行~第8欄第18行 FIG3-5 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.02.2004

国際調査報告の発送日

24.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4K

9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 64-79320 A(新日本製鐵株式会社) 1989.03.24 特許請求の範囲 第2頁左下欄第19行～右下欄第4行(ファミリーなし)	1-6
A	JP 8-1514 A(株式会社東芝) 1996.01.09 特許請求の範囲 第2欄第4 2行～第3欄第2行(ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2003-113418 A(新日本製鐵株式会社) 2003.04.18 特許請求の範 囲(ファミリーなし)	1-6
A	山田和也ら “超音波ショットピーニングによる材料表面層のナノ結 晶化” 日本金属学会講演概要 2002.11.02 VOL. 131st P. 265	1-6